

Diss. ETH No. 12193

**Transmission Electron Microscopy of  
Fe-Si and Si Films  
on Si Substrates**

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of  
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by

**Hans Rudolf Deller**

Dipl. Phys. ETH

born 18. July 1968  
citizen of Winterthur ZH

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. H.-U. Nissen	examiner
PD Dr. H. von Känel	co-examiner
Prof. Dr. K. Ensslin	co-examiner

1997

## Abstract

Although silicon is the most developed material regarding the perfection achieved in growth and processing, it is rather unsuitable for optoelectronic applications because of the large indirect band gap. Therefore the growth of epitaxial iron-silicides on silicon substrates by molecular beam epitaxy became a promising task in the last years. At present, several metallic and semiconducting iron-silicide phases are known which can be deposited as thin films on the substrate. Epitaxial semiconducting silicides on silicon substrate offer additional perspectives on new optoelectronic applications. However, for all these technological applications, single-crystal silicide films of high quality are necessary.

For the investigation of the crystal structure of silicide films, transmission electron microscopy (TEM) is especially well suited, since this technique allows the investigation on a very small scale of both the direct as well as the reciprocal space.

In the present study selected aspects of the growth of iron silicides on Si(111)-substrates were investigated. For applications in semiconductor industry, the  $\beta$ -iron disilicide phase is of special interest.  $\beta\text{-FeSi}_2$  films of high crystal quality can be grown by the deposition of a metallic, metastable silicide layer in a first step. Subsequently, this layer transforms to the  $\beta$ -phase by annealing. Since this phase transformation is very sensitive to the stoichiometry of the as-grown layer, a specially prepared film with slightly varying composition was used for this study. The results show that the film completely transformed to the  $\beta$ -phase for slightly iron-rich stoichiometry. Thereby, the preferred (100)- and (001)-orientations dominate with individual grains having diameters of 3-5 $\mu\text{m}$ . By contrast, in the iron-poor region the phase transformation has not even started. In the intermediate region, three phases coexist: The metastable phase of the as-grown film, the also metastable  $\gamma$ -phase as well as the semiconducting  $\beta$ -iron disilicide. Since the size of the individual grains of the  $\beta$ -phase is nearly constant, it has been concluded that the density of nucleation seeds determines the grain-size. This size of the individual grains is additionally limited by the tendency towards island growth as well as by the formation of twin domains.

Investigations on a monosilicide film with a thickness of 100nm revealed the formation of a novel selforganizing layered structure. By annealing the transformation to the bulk-stable  $\epsilon$ -phase was induced. Thereby, the layered structure and the surprisingly sharp interfaces between the individual layers remained intact. Diffraction patterns, obtained from the different layers by using cross-section preparations, allowed a precise structural characterization of this selforganizing layered structure.

For further improvements in semiconductor industry, new cleaning- and growth-

techniques are required which operate at lower substrate temperatures. For this reason, a UHV-compatible argon/hydrogen plasma process for the cleaning of silicon substrates has been developed. The quality of homoepitaxial silicon films, deposited onto plasma-cleaned substrates, is influenced by the quality of the cleaning procedure of the substrate. Combined with the results from other analytical methods, the TEM micrographs obtained from cross-section samples of these films and of the interfaces to the substrate, confirmed that this plasma process is suitable to remove the native oxide as well as carbon contaminations from the silicon substrate surface.

The extension of the plasma cleaning process to plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD) is of considerable interest. With this technique, cleaning as well as the subsequent deposition process can be carried out in the same vacuum chamber. TEM investigations of deposited silicon epilayers showed that the crystalline quality of the film is strongly influenced by the plasma conditions in the chamber. Reduced growth rates as well as lower energy of the particles in the plasma were necessary in order to obtain films of high quality, deposited at substrate temperatures of 450°C.

## Zusammenfassung

Infolge seiner relativ grossen, indirekten Bandlücke ist Silizium trotz der hohen erreichten Perfektion in Wachstum und Verarbeitung nur wenig geeignet für optoelektronische Anwendungen. Deshalb wurden in den letzten Jahren grosse Anstrengungen gemacht, das Wachstum von epitaktischen Eisensiliziden auf Silizium Substrat mit Hilfe der Molekularstrahl-Epitaxie zu ermöglichen. Es sind mehrere metallische sowie halbleitende Eisensilizid-Phasen bekannt, welche als dünne Schichten direkt auf das Substrat aufgewachsen werden können. Mit der Methode der Epitaxie von halbleitenden Siliziden auf Silizium-Substrat können neue Möglichkeiten in der Entwicklung von optoelektronischen Anwendungen eröffnet werden. Voraussetzung für alle technologischen Anwendungen sind jedoch möglichst einkristalline Silizid-Schichten.

Zur Untersuchung der Kristallstruktur von Silizidschichten eignet sich die Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) in besonderer Weise: Diese Technik erlaubt die Untersuchung sowohl des direkten Raumes als auch des reziproken Beugungs-Raumes in sehr kleinen Dimensionen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden ausgewählte Aspekte des Wachstums von Eisensiliziden auf Si(111)-Substraten untersucht. Die halbleitende  $\beta$ -Eisendisilizid-Phase ist für mögliche Anwendungen in der Halbleiter-Industrie von besonderem Interesse. Gute Resultate in der Herstellung der  $\beta$ -Phase werden dadurch erzielt, dass zuerst eine metallische, metastabile Silizid-Schicht abgeschieden wird. Durch Wärmebehandlung transformiert diese Schicht in die  $\beta$ -Phase. Da diese Phasentransformation empfindlich von der Stöchiometrie der Ausgangsschicht abhängt, wurde in dieser Untersuchung eine speziell hergestellte Schicht mit leicht variabler Stöchiometrie verwendet. Die vorliegenden Resultate zeigen, dass die Silizid-Schicht im leicht eisenreichen Gebiet durch die Wärmebehandlung vollständig in die  $\beta$ -Phase transformiert, wobei die bevorzugten (100)- und (001)-Orientierungen mit Körnern von 3-5 $\mu\text{m}$  Durchmesser klar dominieren. Im Gegensatz dazu setzt im eisenarmen Gebiet die Phasentransformation noch gar nicht ein. Im Zwischenbereich koexistieren drei Phasen: Die metastabile Ausgangsphase, die ebenfalls metastabile  $\gamma$ -Phase sowie das halbleitende  $\beta$ -Eisendisilizid. Die nahezu konstante Grösse der einzelnen Körner der  $\beta$ -Phase zeigt, dass die Korngrößen durch die Dichte der Nukleationskeime beschränkt werden. Die Tendenz zum Wachstum von Inseln sowie die Möglichkeit der Zwillingsbildung limitieren zusätzlich die Korngroßesse.

Die Untersuchungen an 100nm dicken Monosilizid-Schichten zeigten das Wachstum einer bisher unbekannten, selbstorganisierenden Schichtstruktur. Durch anschliessendes

Tempern wurde die Transformation zur stabilen  $\epsilon$ -Phase induziert, wobei die Schichtstruktur mit ihren scharfen Grenzflächen zwischen den einzelnen Schichten erhalten blieb. Beugungsaufnahmen von den einzelnen Schichten, aufgenommen auf Querschnittspräparaten, haben eine genaue strukturelle Beschreibung dieser selbstgebildeten Schichtstruktur ermöglicht.

Für weitere Fortschritte in der Halbleiter-Industrie sind verbesserte Reinigungsprozesse und neue Wachstumsmethoden erforderlich, welche bei tieferen Substrat-Temperaturen anwendbar sind. Unter diesem Aspekt wurde ein UHV-kompatibler Argon/Wasserstoff-Plasma Prozess für die Reinigung von Silizium-Substraten entwickelt. Die Qualität von anschliessend aufgewachsenen homoepitaktischen Silizium-Filmen ist bestimmt durch die Qualität der Reinigung. Kombiniert mit den Resultaten von anderen Analysemethoden zeigten TEM-Aufnahmen von Querschnitt-Präparaten dieser Filme sowie von den Grenzflächen zum Substrat, dass der Plasma-Prozess geeignet ist, Silizium-Substrate von der natürlichen Oxid-Schicht sowie von Kohlestoff-Verunreinigungen zu befreien.

Technisch interessant ist die Erweiterung des Reinigungsprozesses zur plasma-unterstützten chemischen Gasphasen-Abscheidung (PECVD). Dadurch wird Substrat-Reinigung und anschliessendes Wachstum in derselben Vakuum-Kammer möglich. TEM Untersuchungen an abgeschiedenen Silizium-Filmen zeigten, dass die Kristall-Qualität der Schicht stark von den gewählten Plasma-Bedingungen abhängt. Kleinere Wachstumsraten sowie tiefere Energien der Ionen im Plasma sind erforderlich, um Schichten von hoher Qualität bei Substrat-Temperaturen von 450°C zu erreichen.